

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/061162 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00, 38/32, 38/54, C21D 6/00

4 丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP). 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00776

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀内 寿晃 (HO-RIUCHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 五十嵐 正晃 (IGARASHI, Masaaki) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 阿部 富士雄 (ABE, Fujio) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-23635 2001 年 1 月 31 日 (31.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP). 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜

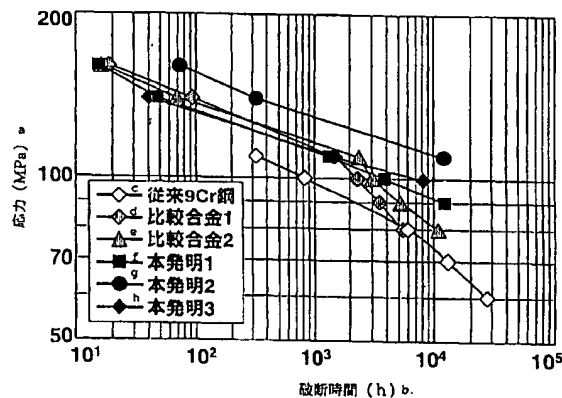
(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町 3 7-1 0 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

[続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT MARTENSITE ALLOY EXCELLENT IN HIGH-TEMPERATURE CREEP RAPTURE STRENGTH AND DUCTILITY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

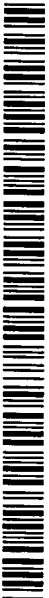
(54) 発明の名称: 高温クリープ破断強度及び延性に優れたマルテンサイト系耐熱合金とその製造方法



a...STRESS (MPa)
b...BREAKING TIME (h)
c...CONVENTIONAL 9-Cr STEEL
d...COMPARATIVE ALLOY 1
e...COMPARATIVE ALLOY 2
f...INVENTIVE 1
g...INVENTIVE 2
h...INVENTIVE 3

(57) Abstract: A heat-resistant martensite alloy in which (A) the composition consists of 0.03 to 0.15 wt.% carbon, 0.01 to 0.9 wt.% silicon, 0.01 to 1.5 wt.% manganese, 8.0 to 13.0 wt.% chromium, 0.0005 to 0.015 wt.% aluminum, up to 2.0 wt.% molybdenum, up to 4.0 wt.% tungsten, 0.05 to 0.5 wt.% vanadium, 0.01 to 0.2 wt.% niobium, 0.1 to 5.0 wt.% cobalt, 0.008 to 0.03 wt.% boron, below 0.005 wt.% nitrogen, and iron and unavoidable impurities as the remainder and (B) the contents of molybdenum, tungsten, boron, and nitrogen in terms of wt.% satisfy the following relationships (1) and (2). B - 0.772N > 0.007 (1) W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 (2) The heat-resistant martensite alloy is excellent not only in oxidation resistance but in suitability for hot processing and ductility, and further has a high creep rupture strength in a longer-time range at a high temperature.

[続葉有]



WO 02/061162 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

(A) 組成が重量%で、C : 0.03~0.15%、Si : 0.01~0.9%、Mn : 0.01~1.5%、Cr : 8.0~13.0%、Al : 0.0005~0.015%、Mo : 2.0%以下、W : 4.0%以下、V : 0.05~0.5%、Nb : 0.01~0.2%、Co : 0.1~5.0%、B : 0.008~0.03%、N : 0.005%未満、残部がFe及び不可避免的不純物であって、

(B) Mo, W, BおよびNの含有量が重量%で次式(1)および(2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たすマルテンサイト系耐熱合金とし、耐酸化性に加えて、熱間加工性及び延性にも優れ、さらに高温において長時間側での高いクリープ破断強度を有するマルテンサイト系耐熱合金を提供する。

明 細 書

高温クリープ破断強度及び延性に優れた マルテンサイト系耐熱合金とその製造方法

技術分野

この出願の発明は、高温クリープ破断強度及び延性に優れたマルテンサイト系耐熱合金とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、高温において長時間のクリープ破断強度を有し、耐酸化性に加えて、熱間加工性及び延性にも優れたマルテンサイト系耐熱合金と、その製造方法に関するものである。

技術背景

従来の耐熱合金は、一般的には、BおよびNの含有量が重量％で、B：0.008％以下、N：0.02～0.06％程度に制御されていた。これは、Nは低減しようとしても原料鋼や雰囲気等から混入し、0.02％程度が含有されうる元素であること、また、Nが合金中に含まれることでNbやVの炭窒化物が析出してクリープ強度が向上するが、例えば0.1％を超えるほど多量に添加されるとクリープ破断延性や溶接性、加工性が損なわれるため、0.06％程度までは比較的積極的に添加するようにしているためである。

一方、Bについては、合金中に含まれることで析出物を微細分散させて粗大化を抑制し、粒界を安定化させる働きがあり、微量の添加でも著しくクリープ破断強度を向上させることができる。しかしながら、BはNとの親和力が強いため、多量に添加するとBNとして析出してしまい、BおよびNによる特性改善の効果をともに消失させるばかりか、溶接性および加工性をも著しく損ねてしまう。そのため、Bの添加量は0.

0.08%程度以下と、Nの添加量を考慮して極少量に抑えられていた。

一方で、比較的多量にBが添加されたフェライト系耐熱鋼あるいはマルテンサイト系耐熱鋼やその溶接材料が、たとえば、特開平6-10041号公報、特開平8-218154号公報、特開平8-22583号公報および特開平9-122971号公報に開示されてもいる。しかしながら、これらはいずれも上記の理由を考慮しているため、Nの添加量に対してBの添加量が不十分であり、Bの添加によって本来得られると期待される劇的なクリープ破断強度の強化効果を実現するものではなかった。

また、特開平8-294793号公報には、特定のAlと比較的多量のBを有し、Nを微量に含有するフェライト鋼用の溶接材料が開示されているが、このものは加工性等の点において十分に満足できるものではなく、また、より高温でより長時間側での高いクリープ強度を実現するものではなかった。

さらに、最近になって、Nの量をできるだけ低減させてBの添加効果を最大限発揮させようとする試みも、特開平11-12693号公報において提案されている。しかしこの場合もNの添加量に対してBの添加量が不十分であり、Bによる特性改善効果が十分に発揮されておらず、より高温でより長時間側での高いクリープ強度を実現できるものではなかった。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、Bの多量含有による特性改善効果をいかに発揮させ、高温において長時間側での高いクリープ破断強度を有し、耐酸化性に加えて熱間加工性及び延性にも優れたマルテンサイト系耐熱合金と、その製造方法を提供することを課題としている。

発明の開示

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、(A)組成が重量%で、
 $C: 0.03 \sim 0.15\%$ 、 $Si: 0.01 \sim 0.9\%$ 、 $Mn: 0.01 \sim 1.5\%$ 、 $Cr: 8.0 \sim 13.0\%$ 、 $Al: 0.0005 \sim 0.015\%$ 、 $Mo: 2.0\%$ 以下、 $W: 4.0\%$ 以下、 $V: 0.05 \sim 0.5\%$ 、 $Nb: 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Co: 0.1 \sim 5.0\%$ 、 $B: 0.008 \sim 0.03\%$ 、 $N: 0.005\%$ 未満、残部がFe及び不可避免の不純物であって、(B)Mo, W, BおよびNの含有量が重量%で次式
 (1) および (2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たしていることを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金を提供する。

そして、第2には、この出願の発明は、(A)組成が重量%で、 $C: 0.03 \sim 0.15\%$ 、 $Si: 0.01 \sim 0.9\%$ 、 $Mn: 0.01 \sim 1.5\%$ 、 $Cr: 8.0 \sim 13.0\%$ 、 $Al: 0.0005 \sim 0.015\%$ 、 $Mo: 2.0\%$ 以下、 $W: 4.0\%$ 以下、 $V: 0.05 \sim 0.5\%$ 、 $Nb: 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Co: 0.1 \sim 5.0\%$ 、 $B: 0.008 \sim 0.03\%$ 、 $N: 0.005\%$ 未満、残部がFe及び不可避免の不純物であって、(B)BとAlの含有量が、原子比で (B/Al) が2.5以上であることを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金を、第3には、

(A)組成が重量%で、 $C: 0.03 \sim 0.15\%$ 、 $Si: 0.01 \sim 0.9\%$ 、 $Mn: 0.01 \sim 1.5\%$ 、 $Cr: 8.0 \sim 13.0\%$ 、 $Al: 0.0005 \sim 0.015\%$ 、 $Mo: 2.0\%$ 以下、 $W: 4.0\%$ 以下、 $V: 0.05 \sim 0.5\%$ 、 $Nb: 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Co: 0.1 \sim 5.0\%$ 、 $B: 0.008 \sim 0.03\%$ 、 $N: 0.005\%$ 未満

、残部がFe及び不可避免的不純物であって、(B)Mo, W, BおよびNの含有量が重量%で次式(1)および(2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たし、BとAlの含有量が原子比で(B/Al)が2.5以上であることを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金を提供する。

さらに、この出願の発明は、上記のいずれかの発明について、第4には、重量%で、Ni:0.1%以下およびCu:0.1%以下のいずれか1種または2種を含有するマルテンサイト系耐熱合金や、第5には、重量%で、P:0.03%以下、S:0.01%以下およびO:0.02%以下であるマルテンサイト系耐熱合金等も提供する。

また、この出願の発明は、第6には、上記のいずれかの発明に記載の組成の合金材料に、1050~1200℃の温度範囲で加熱保持後に空冷する焼きならしを施し、次いで750~850℃の温度範囲で加熱保持後に空冷する焼戻しを施すことを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例におけるこの出願の発明の合金および比較合金の応力-クリープ破断時間線図を例示した線図である。

図2は、発明合金及び比較合金の650℃10000時間クリープ破断強度と(B/Al)比との関係を例示した線図である。

図3は、発明合金及び比較合金の650℃10000時間クリープ破断強度とB量との関係を例示した線図である。

図4は、発明合金及び比較合金の650℃10000時間クリープ破断時の絞り率と(B/Al)比との関係を例示した線図である。

図5は、発明合金及び比較合金の650℃10000時間クリープ破

断時の絞り率とB量との関係を例示した線図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について詳しく説明する。

この出願の第1の発明のマルテンサイト系耐熱合金は、(A)組成が重量%で、

C : 0.03~0.15%、
 Si : 0.01~0.9%、
 Mn : 0.01~1.5%、
 Cr : 8.0~13.0%、
 Al : 0.0005~0.015%、
 Mo : 2.0%以下、
 W : 4.0%以下、
 V : 0.05~0.5%、
 Nb : 0.01~0.2%、
 Co : 0.1~5.0%、
 B : 0.008~0.03%、
 N : 0.005%未満、

残部がFe及び不可避免的不純物であって、

(B) Mo, W, BおよびNの含有量が重量%で次式(1)および(2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たすようにしている。

上記の組成(A)は、公知の耐熱合金と比較して、Nの含有量を極微量に低減し、Bを多量に含有させることで、Bの効果がいかに発揮

されるように考慮されている。Nを低減してBを多量に含有させることで、BN析出物としてのBの消失を防ぎ、Bにより析出物が微細化されて粒界が安定化し、合金の高温における長時間クリープ強度が劇的に向上されることになる。

しかしながら、MoおよびWが固溶・析出強化元素として合金中に含まれる場合には、たとえNの含有量が少なくても、Bが過剰に添加されることで、MoおよびWの固溶・析出強化機構が消失されてしまうことが知られている。この出願の発明者らは、このようなMoおよびWの固溶・析出強化機構の消失の原因が、 $Fe(Mo, W)_2B_2$ 型の硼化物(JCPDSカード番号210437の亜種と推定される)の析出であることを特定した。この硼化物は融点が2000℃以上と極めて安定であるため、熱処理等により消失させることは不可能である。そこで、この発明においては、硼化物の析出の問題について、高価な元素や特殊な製造技術を全く必要とせず、従来の成分系を用いて従来技術の延長上で解決する方法を提案する。すなわち、Bを大量に添加するには、それに見合ったMoおよびW含有量を確保するようにしている。

従って、この出願の発明のマルテンサイト系耐熱合金は、合金中のNの含有量を低減してBを多量に含有させてBの効果をいかに発揮させること、またB量に見合ったMoおよびWを含有させるとの観点から、上記(A)の組成範囲の限定に加え、(B)の式(1)および式(2)により、その最適組成バランスをさらに限定して提示するものである。

この出願の発明のマルテンサイト系耐熱合金の組成について、以下に詳しく説明する。

Cの含有量は、0.03～0.15%としている。Cは、オーステナイト安定化元素でありマルテンサイト組織を安定化させるとともに、炭化物を形成して高強度化に寄与する。そのため、0.03%未満の含有では炭化物の析出が少なく十分な強度が得られない。また、0.15%

を超過すると合金が著しく硬化して、溶接性や加工性が急激に低下してしまう。より好適には、Cの含有量は0.05～0.12%とすることが好ましい。

Siの含有量は、0.01～0.9%としている。Siは、耐酸化性の確保に重要な元素であり、脱酸剤としても機能する。0.01%未満の含有では十分な耐酸化性を得ることができず、0.9%を超過すると靱性が低下することに加えて、析出物の粗大化を促進してクリープ破断強度を著しく低下させてしまう。より好適には、Siの含有量は0.2～0.6%とすることが好ましい。

Mnの含有量は、0.01～1.5%としている。脱酸剤として機能するAlの低減化を図るこの出願の発明の合金においては、MnはAlを補う脱酸剤として重要な元素であり、強度保持の観点からも、0.01%以上が必要である。ただし1.5%を超過するとクリープ破断強度を損なってしまう。より好適には、Mnの含有量は0.3～0.7%とすることが好ましい。

Crの含有量は、8.0～13.0%としている。Crは、耐酸化性の確保に不可欠な元素であるとともに、炭化物を形成して高強度化に寄与する。8.0%未満の含有では十分な耐酸化性を得ることができず、13.0%を超過すると δ フェライトの析出量が増加して強度および靱性が損なわれてしまう。より好適には、Crの含有量は8.5～12.0%とすることが好ましく、さらには、8.5～10.5%とすることが望ましい。

Alの含有量は、0.0005～0.015%としている。Alは、脱酸剤として重要な元素であり、0.0005%以上含まれていることが必要であるが、0.015%を超過するとクリープ破断強度を著しく低下させてしまう。より好適には、Alの含有量は0.0005～0.01%とすることが好ましい。

Moの含有量は、2.0%以下としている。Moは、固溶強化元素であるとともに炭化物を形成して高強度化に寄与するが、2.0%を超過すると金属間化合物の析出が促進され、強度および靱性が損なわれてしまう。より好適には、Moの含有量は0.001~0.05%とすることが好ましい。

Wの含有量は、4.0%以下としている。Wは、Moと同様に固溶強化元素であるとともに、炭化物を形成して高強度化に寄与する。4.0%を超えると金属間化合物の析出が促進されて強度および靱性が著しく損なわれてしまう。より好適には、Wの含有量は2.5~3.5%とすることが好ましい。

Vの含有量は、0.05~0.5%としている。Vは、固溶強化元素であるとともに、微細な炭窒化物を形成して高強度化に寄与する。0.05%未満では炭窒化物析出が少なく十分な強度が得られない。また、0.5%を超過すると過剰な炭窒化物により逆に靱性が損なわれてしまう。より好適には、Vの含有量は0.15~0.25%とすることが好ましい。

Nbの含有量は、0.01~0.2%としている。Nbは、Vと同様に微細な炭窒化物を形成して高強度化に寄与するため、0.01%以上の添加が必要である。この効果は、Vと同時に添加することによって一層高めることができる。ただし、0.2%を超過すると過剰な炭窒化物によって靱性や溶接性が損なわれる。より好適には、Nbの含有量は0.02~0.08%とすることが好ましい。

Coの含有量は、0.1~5.0%としている。Coは、 δ フェライトの生成を抑え、マルテンサイト組織を安定化させるために、0.1%以上の添加が必要である。5%を超過するとかえってクリープ破断強度が低下するばかりか、高価な元素であるために経済性も悪くなってしまう。より好適には、Coの含有量は0.5~3.5%とすることが好ま

しく、さらには2.5～3.5%とすることが望ましい。

Bの含有量は、この出願の発明において特徴的であり、0.008～0.03%としている。Bは、析出物を微細分散させて粗大化を抑制し、粒界を安定化する。BNが形成されるとBとNによる特性改善効果とともに消失させるばかりか、溶接性と加工性を著しく損なうが、この出願の発明の合金においては、Nの含有量が低減化されているため、0.008%以上添加することによってクリープ強度を劇的に向上させるようにしている。ただし、0.03%を超過すると過剰な硼化物によって靱性や加工性および溶接性が著しく損なわれてしまう。より好適には、Bの含有量は0.008～0.015%とすることが好ましい。

Nの含有量も、この出願の発明において特徴的であり、0.005%未満としている。Nは、固溶強化元素であるとともに炭窒化物を形成して高強度化に寄与するが、この出願の発明の合金のように多量のBが添加される場合には、0.005%を超過するとBNの形成が促進され、BとNの効果をともに消失させるばかりか溶接性および加工性をも著しく損ねてしまう。より好適には、Nの含有量は0.0005～0.004%とすることが好ましい。

さらに、Mo, W, BおよびNの含有量については、重量%で次式(1)および(2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たすようにしている。

式(1)は、BとNの含有量のバランスを、B当量に換算して示した関係式であり、この式を満たすことでより優れたクリープ特性を得ることができる。式中、左辺の係数0.772はBとNの原子量比(10.82/14.01)である。すなわち、B含有量に対するN含有量を十分に低減させることにより、BNの生成でBの有効含有量が減少しても

なおクリープ破断強度の強化に寄与するBが多量に残存するようにしている。具体的には、B当量に換算してNよりも0.007%以上のBが確保されるように、B量およびN量を規定している。式(1)における右辺、すなわちクリープ破断強度の強化に寄与するB量(重量%)は、0.007~0.02であることが好ましく、さらには0.007~0.015であることが好ましい。

同様に、式(2)はW, Mo, Bの含有量のバランスをW当量に換算して示した関係式であり、左辺の係数の1.916および16.99はそれぞれWとMo、WとBの原子量比(それぞれ、 $183.86/95.95$, $183.86/10.82$)である。すなわち、Bが多量に添加されることによりFe(Mo, W)₂B₂型の硼化物が析出し、強化に寄与するWおよびMoが消失した場合でも、式(2)を満たすことでW, Moの固溶・析出強化機構が残存するようにしている。具体的には、W当量に換算してBよりも2.0%以上のWおよびMoが確保されるように、W量, Mo量, B量を規定している。式(2)における右辺、すなわち固溶・析出強化に寄与するWおよびMo量(重量%)は、2.0~4.0であることが好ましく、さらには2.5~3.5であることが好ましい。

この出願の第2の発明が提供するマルテンサイト系耐熱合金は、(A)組成範囲については上記第1の発明の合金と同じであるが、(B)BとAlの含有量が、原子比で(B/Al)が2.5以上となるようにしている。これによっても、高温でのクリープ破断強度および延性を顕著に高めることができる。原子比(B/Al)は2.5~20であることが好ましく、より5.0~15であることが好ましい。

また、この出願の発明が提供するマルテンサイト系耐熱合金は、上記第1および第2の発明で提示された条件を兼ね揃えること、すなわち、(A)組成範囲については上記第1および第2の発明の合金と同じであ

って、(B) Mo, W, B および N の含有量が重量%で前記の式(1) および式(2)を満たし、BとAlの含有量が原子比で(B/Al)を2.5以上とすることで、高温でのクリープ破断強度および延性がより顕著に高められたマルテンサイト系耐熱合金を実現することができる。

さらに、この出願の発明のマルテンサイト系耐熱合金は、重量%で、Ni: 0.1%以下およびCu: 0.1%以下のいずれか1種または2種を含有することや、重量%で、P: 0.03%以下、S: 0.01%以下およびO: 0.02%以下を含有することなどが考慮される。

Ni, Cuについては、ともにオーステナイト安定化元素であり、 δ フェライトの生成を抑制し靱性の更なる向上の効果を得たい場合には、必要に応じてこれらのいずれか1種または2種を添加することができる。ただし、いずれの元素も0.1%を超過するとクリープ破断強度の低下を招いてしまう。NiおよびCuの含有量は、それぞれ、Ni: 0.0005~0.05%、Cu: 0.0005~0.01%が好ましく、さらには、Ni: 0.001~0.02%、Cu: 0.0005~0.007%とすることがより好ましい。

P, S, Oについては、いずれも不可避不純物であり、その含有量は低ければ低いほど望ましいが、それぞれP: 0.03%、S: 0.01%およびO: 0.02%を超過すると、この出願の発明の合金の諸特性が損なわれるために好ましくない。これらの元素の含有量は、P: 0.0001~0.03%、S: 0.0001~0.01%、O: 0.0001~0.02%であることが好ましいが、より好適には、P: 0.0001~0.005%、S: 0.0001~0.001%、O: 0.0001~0.005%とすることが望ましい。

これによって、高価な元素の添加を必要とせずに、従来の成分系を巧みに用い、その効果をいかんなく発揮させることで、高温におけるクリープ強度を劇的に高めることができる。

以上のことを踏まえ、別の観点から、この出願の発明を特定すれば、この出願の発明は、これまでに全く知られていない新規なマルテンサイト系耐熱合金として、 650°C 、応力 100MPa においてクリープ寿命 3800 時間以上、さらには同条件においてクリープ寿命 20000 時間以上の高温クリープ強度特性を有する耐熱合金を提供するものである。

また、 650°C 、 100000 時間クリープ破断強度が 80MPa 以上のクリープ強度特性を有する耐熱合金がこの出願の発明によって提供されることになる。

さらにこの出願の発明が提供するマルテンサイト系耐熱合金の製造方法は、この出願の発明のマルテンサイト系耐熱合金の製造方法であって、上記の組成範囲の合金材料に、 $1050\sim1200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で加熱保持後に空冷する焼きならしを施し、次いで $750\sim850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で加熱保持後に空冷する焼戻しを施すようにしている。

この出願の発明で提示された組成による優れた効果を十分に得るためには、焼きならし温度を $1050\sim1200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とする。 1050°C 未満では炭窒化物が十分に固溶できず、焼戻し後に微細な炭窒化物分散組織を得ることができないためであり、また、 1200°C を超えると δ フェライトの析出量が増加し、強度および靱性が損なわれるからである。また、焼きならしの加熱保持時間は、 15 分未満では焼きならしの効果が不十分となるため、 15 分以上とする。

焼戻しについては、焼戻し温度を $750\sim850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とする。 750°C 未満では過剰な転位の十分な回復が行われないうえに、長時間側におけるクリープ破断強度が著しく低下するためであり、 850°C を超過するとオーステナイトへの逆変態によりやはりクリープ破断強度が著しく低下するからである。焼戻しにおける加熱保持時間は、 15 分未満では焼戻しの効果が不十分となるため、 15 分以上とする。

この出願の発明のマルテンサイト系耐熱合金は、特殊な製造技術が必要としないため、生産における経済性は従来通りである。

これにより高温クリープ破断強度が劇的に向上され、発電用ボイラ・タービン、原子力発電設備、化学工業等の分野で使用される耐熱耐圧部材の信頼性が向上し、高温で長時間の使用が可能となり、各種プラントの長寿命化、製造コスト及びランニングコストの低下に加え、さらなる高効率な設備の実現も可能となる。さらには、高効率な設備の実現による省資源化および地球環境の保護などの優れた効果も期待できる。

以下に実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

実 施 例

表 1 は、この出願の発明の合金と比較合金の化学組成（重量％）を例示したものである。

表 1

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V
比較合金1	0.09	0.31	0.50	0.001	0.001	8.94	2.94	0.01	0.19
比較合金2	0.08	0.29	0.51	0.001	0.001	8.95	2.93	0.01	0.19
本発明 1	0.08	0.29	0.50	0.001	0.001	8.96	2.92	0.01	0.19
本発明 2	0.09	0.30	0.51	0.001	0.001	8.99	2.91	0.01	0.19
本発明 3	0.08	0.58	0.50	0.001	0.001	8.90	2.99	0.01	0.19
従来9Cr鋼	0.09	0.34	0.45	0.015	0.001	8.51	—	0.90	0.21
	Nb	Co	N	B	Al	O	Ni	Cu	
比較合金1	0.05	3.03	0.0018	—	0.005	0.003	0.01	0.003	
比較合金2	0.05	3.04	0.0010	0.0047	0.005	0.003	0.01	0.004	
本発明 1	0.05	3.01	0.0015	0.0091	0.007	0.003	0.01	0.004	
本発明 2	0.05	3.01	0.0033	0.0136	0.003	0.002	0.01	0.003	
本発明 3	0.05	3.04	0.0017	0.0093	0.002	0.005	0.01	0.003	
従来9Cr鋼	0.08	—	0.0420	—	0.020	0.010	0.20	0.026	

表1に示された組成の合金材料100kgを、真空溶解設備を用いて溶解、造塊し、次いで熱間鍛造および熱間圧延によって厚さ20mm×幅110mmの板状とした。この製造過程において、熱間鍛造および熱間圧延による割れ等は生じておらず、この出願の発明の合金は優れた熱間加工性を有していることが確認された。

その後、焼きならし熱処理として1050～1080℃の温度で1時間加熱保持した後に空冷し、さらに焼戻し熱処理として790～825℃の温度で1時間加熱保持後に空冷した。いずれの合金も全焼戻しマルテンサイト組織であった。得られた材料から直径10mm、GL50mmのクリープ試験片を切り出し、650℃にて各応力条件下で10000時間前後までのクリープ破断試験を行い、破断材の表面酸化状況の観

察、従来合金および比較合金とのクリープ破断強度、破断伸び・破断絞りの比較を行った。

なお、この発明の合金は、熱間加工中における酸化スケールの発生が少なく、耐酸化性にも優れ、しかも熱間加工性にも優れたものであった。

表 2 は、比較合金、本発明合金及び従来 9 C r 鋼における式 (1)、式 (2) によって求められた値及び (B / A l) 原子比を示すものである。

そして、結果を表 3 及び図 1 に示した。

表 2

添加元素／合金種	B	N	Al	W	Mo	式(1)	式(2)	(B/Al)
比較合金 1	0	0.0018	0.005	2.94	0.01	-0.0014	2.96	0
比較合金 2	0.0047	0.0010	0.005	2.93	0.01	0.0039	2.87	2.34
本発明 1	0.0091	0.0015	0.007	2.92	0.01	0.0079	2.78	3.24
本発明 2	0.0136	0.0033	0.003	2.91	0.01	0.0111	2.70	11.3
本発明 3	0.0093	0.0017	0.002	2.99	0.01	0.0080	2.85	11.6
従来 9Cr 鋼	0	0.0420	0.020	0	0.90	-0.0324	1.72	0

表 3

試験応力	160MPa			140MPa			110MPa			100MPa		
合金種	Tr	Elon.	RA	Tr	Elon.	RA	Tr	Elon.	RA	Tr	Elon.	RA
比較合金1	19			93	33	90	1505	21	69	2319	25	68
比較合金2	16	41	92	69	46	94	2374	23	84	3029	37	90
本発明 1	15	39	93	47	39	92	1330	30	88	3818	32	88
本発明 2	73	27	88	322	34	91	12007	19	75			
本発明 3				40	48	94	1452	22	87	8238	22	83
従来9Cr鋼							326	35	95	831	26	92

試験応力	90MPa			80MPa			60MPa		
合金種	Tr	Elon.	RA	Tr	Elon.	RA	Tr	Elon.	RA
比較合金1	3479	26	59	5476	19	48			
比較合金2	5199	30	85	10955					
本発明 1	12014	32	85						
本発明 2									
本発明 3									
従来9Cr鋼				6053	19	77	27728	13	36

(Tr: 破断時間(hour), Elon.: 破断伸び(%), RA: 破断絞り(%))

この出願の発明の合金のクリープ破断時間は、破断時間1000時間以上の範囲で比較して、いずれも従来合金の4倍から30倍以上となった。Bを添加せずにNを低減した比較合金1は、短時間側でのクリープ強度は比較的高いが、5000時間以上の範囲ではNを低減していない従来合金と同等の強度レベルにまで低下している。Bを0.0047%添加した比較合金2では、従来合金よりも高い強度は得られているものの、従来のフェライト系耐熱合金の650℃における特徴ともいわれる長時間域におけるクリープ破断強度の急激な低下が見られた。しかしながら、この出願の発明の合金においては、このようなクリープ破断強度の急激な低下は見られず、10000時間前後までのクリープ破断強度からの直線外挿による100000時間推定クリープ強度は、比較合金

および従来合金で30～50MPaであるのに対し、この出願の発明の合金では80～100MPaと2倍程度、破断時間にして実に10倍から100倍以上もの値となっている。これに対し、破断伸びや破断絞りの値は比較合金及び従来合金と比較してほぼ同等の値となっており、この出願の発明の合金の破断延性等が損なわれていないことが示された。

以上のことから明らかなように、この出願の発明においては、これまでに実現されていない新規なマルテンサイト系耐熱合金として、650℃、応力100MPaにおいてクリープ寿命3800時間以上の高温クリープ強度特性を有する耐熱合金が、さらに優れたものとして、650℃、応力100MPaにおいてクリープ寿命20000時間以上の高温クリープ強度特性を有する耐熱合金が提供される。

また、クリープ破断材の表面酸化状況の観察の結果、この出願の発明の合金に表面酸化による剥離等は全く認められず、この出願の発明の合金は優れた耐酸化性をも有することが示された。

図2は、図1から求めた650℃、10000時間クリープ破断強度と(B/A1)原子比との関係を示す線図である。図2より明らかなように、(B/A1)比が2.5以上で著しく強度が向上し、それ以上ではややゆるやかに向上し、さらにB量が多いほど強度が高くなることがわかる。

図3は、図1から求めた650℃、10000時間クリープ破断強度とB量との関係を示す線図である。図3より明らかなように、クリープ破断強度はB量と共に直線的に向上し、(B/A1)比が3.3以下のものより1.1以上の高いものほど高い強度を有する。

図4は、表3に示した各破断時間とその絞り率とから10000時間における絞り率を求め、その絞り率と(B/A1)原子比との関係を示す線図である。図4に示す様に、絞り率は(B/A1)原子比が2.5～12.5において最も高い値を示している。

図5は、図4の絞り率とB量との関係を示す線図である。絞り率はB量と共に顕著に高められ、特に50ppm以上で顕著である。なお、表3に示した各破断時間とその絞り率との関係をみると、比較合金1は1000時間以上で急激に絞り率が低下し、また比較合金2は10000時間以上で急激に絞り率が低下するのに対し、この出願の発明の合金は10000時間においてもいずれもやや緩やかに時間と共に低下するが、10000時間で75%以上の高い絞り率を有するものである。

上述の合金を用いて、蒸気温度650℃以上のボイラの二次過熱管出口から四次過熱管出口間の管寄せ連絡管及び主蒸気管等の大径厚肉鋼管を製造することにより、より信頼性の高い超々臨界圧ボイラを得ることができる。また、これらの過熱管には18Cr10Ni系高強度オーステナイト鋼が用いられる。この出願の発明の合金は、マルテンサイト合金であるためオーステナイト鋼と比較して熱膨張率が小さく、起動、停止による熱疲労に対する高い耐性を有している。さらに、上述の様に、この出願の発明の合金において、より長時間側で高い絞り率が得られることは管としての使用条件においてその脆化が少ないものであり、その亀裂の発生を防止できる著しい効果である。

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この発明によって、高温において長時間側での高いクリープ破断強度を有し、耐酸化性に加えて、熱間加工性及び延性にも優れたマルテンサイト系耐熱合金と、その製造方法が提供される。

劇的なクリープ破断強度及び延性の向上により、発電用ボイラ・タービン、原子力発電設備、化学工業等の分野で使用する耐熱耐圧部材の

高信頼性及び高温長時間使用が可能となり、さらなる高効率な設備の実現も可能となる。

また、合金組成の特定の組み合わせにより特殊な製造技術によらなくても、優れた強度及び延性によって、各種プラントの長寿命化、製造コスト及びランニングコストの低下に加え、高効率な設備の実現による省資源化及び地球環境の保護等、優れた効果が期待できる。

請求の範囲

1. (A) 組成が重量%で、

C : 0.03~0.15%、
 Si : 0.01~0.9%、
 Mn : 0.01~1.5%、
 Cr : 8.0~13.0%、
 Al : 0.0005~0.015%、
 Mo : 2.0%以下、
 W : 4.0%以下、
 V : 0.05~0.5%、
 Nb : 0.01~0.2%、
 Co : 0.1~5.0%、
 B : 0.008~0.03%、
 N : 0.005%未満、

残部がFe及び不可避免の不純物であって、

(B) Mo, W, BおよびNの含有量が重量%で次式(1)および(2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たしていることを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金。

2. (A) 組成が重量%で、

C : 0.03~0.15%、
 Si : 0.01~0.9%、
 Mn : 0.01~1.5%、
 Cr : 8.0~13.0%、
 Al : 0.0005~0.015%、

Mo : 2.0%以下、
 W : 4.0%以下、
 V : 0.05~0.5%、
 Nb : 0.01~0.2%、
 Co : 0.1~5.0%、
 B : 0.008~0.03%、
 N : 0.005%未満、

残部がFe及び不可避免的不純物であって、

(B) BとAlの含有量が、原子比で (B/Al) が2.5以上であることを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金。

3. (A) 組成が重量%で、

C : 0.03~0.15%、
 Si : 0.01~0.9%、
 Mn : 0.01~1.5%、
 Cr : 8.0~13.0%、
 Al : 0.0005~0.015%、
 Mo : 2.0%以下、
 W : 4.0%以下、
 V : 0.05~0.5%、
 Nb : 0.01~0.2%、
 Co : 0.1~5.0%、
 B : 0.008~0.03%、
 N : 0.005%未満、

残部がFe及び不可避免的不純物であって、

(B) Mo, W, BおよびNの含有量が重量%で次式(1)および(2)

$$B - 0.772N > 0.007 \quad (1)$$

$$W + 1.916Mo - 16.99B > 2.0 \quad (2)$$

を満たし、BとAlの含有量が原子比で(B/Al)が2.5以上であることを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金。

4. 重量%で、Ni:0.1%以下およびCu:0.1%以下のいずれか1種または2種を含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のマルテンサイト系耐熱合金。

5. 重量%で、P:0.03%以下、S:0.01%以下およびO:0.02%以下であることを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載のマルテンサイト系耐熱合金。

6. 請求項1ないし5いずれかに記載の組成の合金材料に、1050～1200℃の温度範囲で加熱保持後に空冷する焼きならしを施し、次いで750～850℃の温度範囲で加熱保持後に空冷する焼戻しを施すことを特徴とするマルテンサイト系耐熱合金の製造方法。

図 1

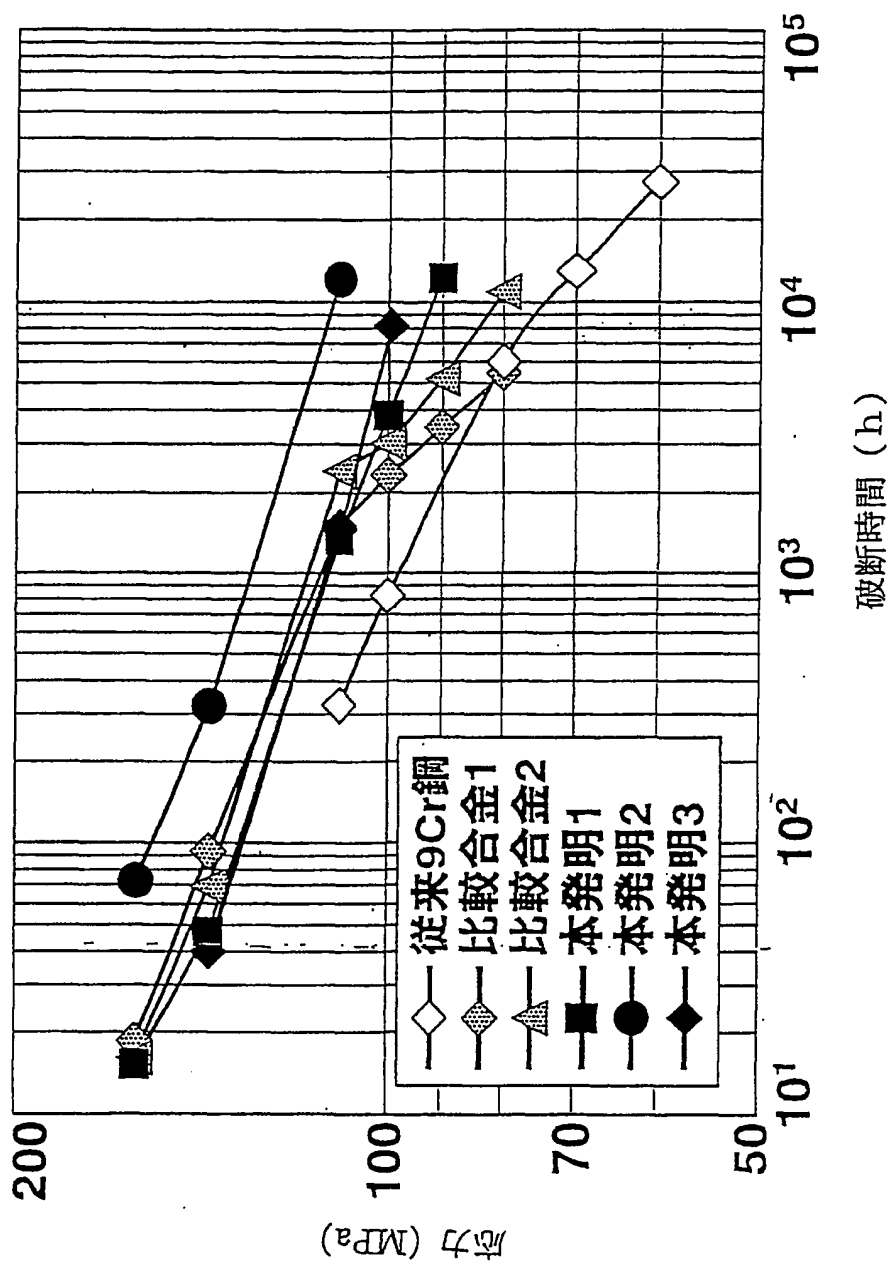


図 2

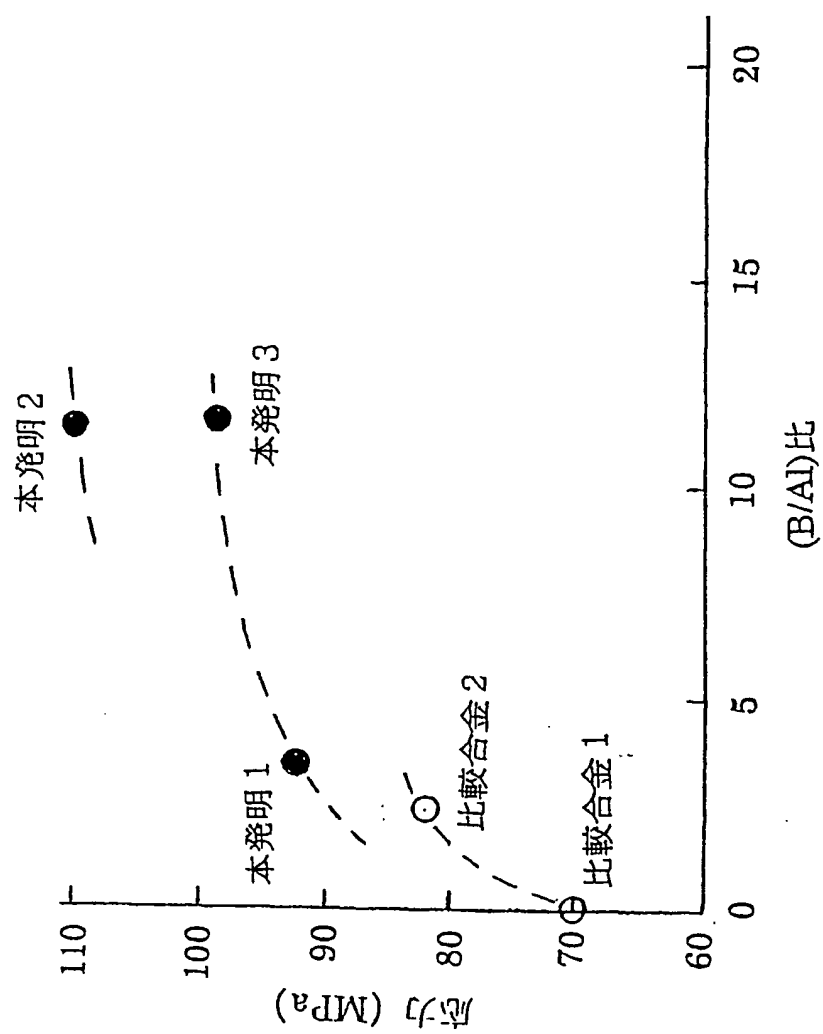


図 3

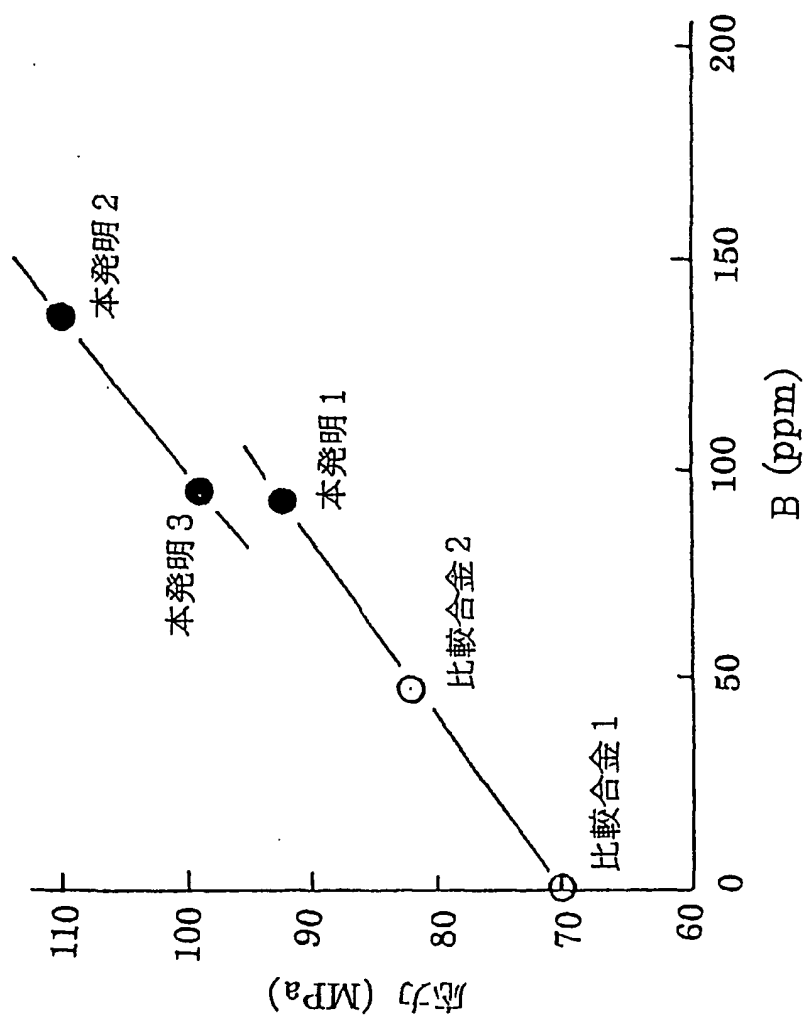


図 4

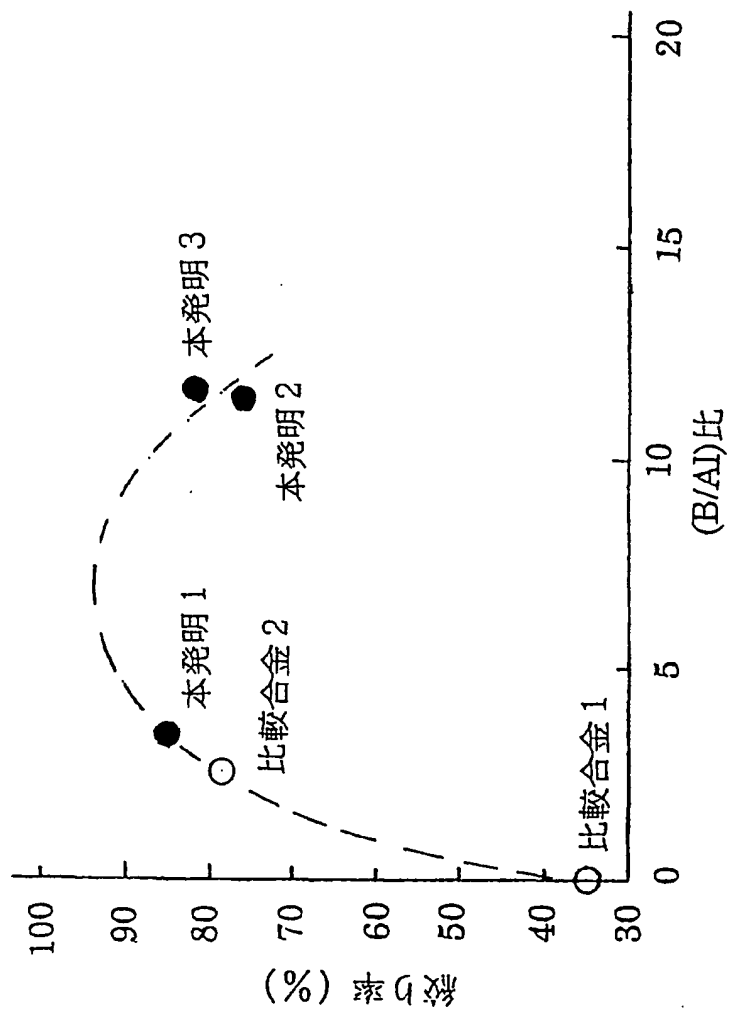
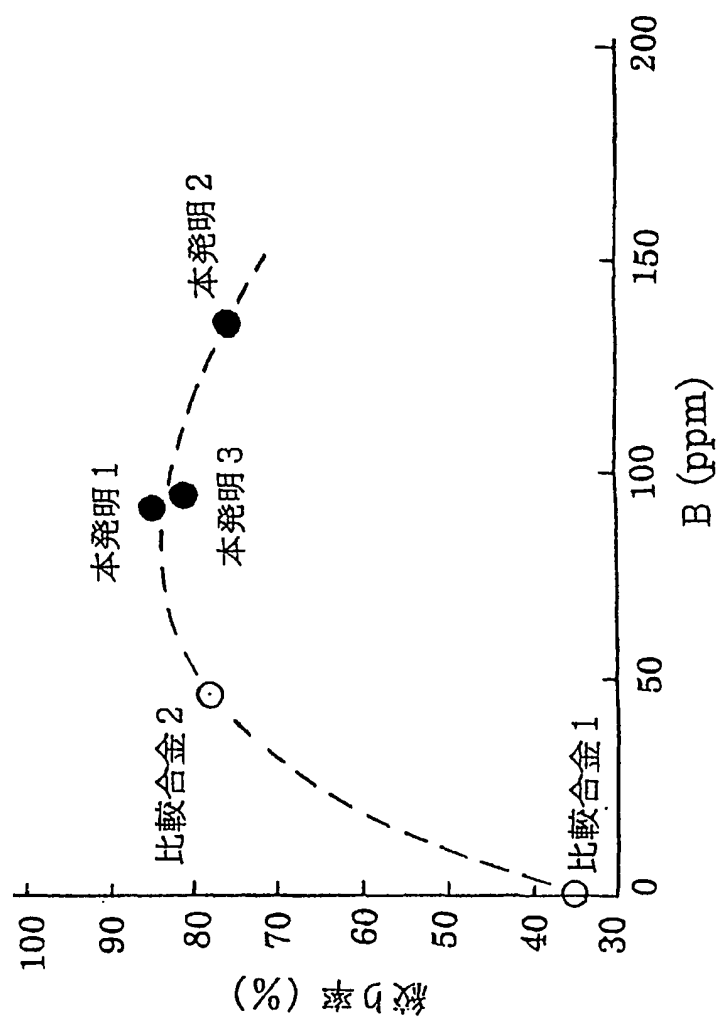


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/00776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C22C38/00, 38/32, 38/54, C21D6/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C22C38/00-38/60, C21D6/00-6/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 887431, A1 (Mitsubishi Heavy Ind Co., Ltd.), 30 December, 1998 (30.12.98), & US 5972287 A 26 October, 1999 (26.10.99), & JP 11-12693 A 19 January, 1999 (19.01.99)	1-6
A	JP, 11-350031, A (Nippon Steel Corp.), 21 December, 1999 (21.12.99), (Family: none)	1-6
A	JP, 2000-204434, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), (Family: none)	1-6
P, A	EP, 1103626, A1 (Sumitomo Metal Ind Ltd.), 30 May, 2001 (30.05.01), & JP 2000-26940 A 25 January, 2000 (25.01.00)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 March, 2002 (04.03.02)		Date of mailing of the international search report 12 March, 2002 (12.03.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/00776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-173926, A (Nippon Steel Corp.), 22 June, 1992 (22.06.92), (Family: none)	1-6

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00776

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C22C38/00, 38/32, 38/54, C21D6/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C22C38/00-38/60, C21D6/00-6/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 887431 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD) 1998. 12. 30 & US 5972287 A 1999. 10. 26 & JP 11-12693 A 1999. 01. 19	1-6
A	JP 11-350031 A (新日本製鐵株式会社) 1999. 12. 21 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-204434 A (住友金属工業株式会社) 2000. 07. 25 (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04. 03. 02	国際調査報告の発送日 12.03.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 諸岡 健一	4K 9352
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	EP 1103626 A1 (SUMITOMO METAL IND LTD) 200 1. 05. 30 & JP 2000-26940 A 2000. 01. 25	1-6
A	JP 4-173926 A (日新製鋼株式会社) 1992. 06. 22 (ファミリーなし)	1-6